تعیین منابع اصلی انتشار عناصر در هوای شهر اصفهان

دکتر اردشیر کلانتری *

چکیده:

اهمیت مطالعه تعیین منابع نشر عناصر جزئی از جمله فلزات سنگین در اتمسفر از دو جنبه حائز اهمیت خاصی است. اول اینکه بسیاری از عناصر جزئی در زمرهٔ آلاینده های خطرناک اتمسفری هستند که بعلت دارا بودن خواص سمیت شدید و خواص سرطان زائی آنها برای انسان و گیاه و سایر موجودات مورد توجه مجامع بهداشتی می باشند. دوم اینکه این عناصر اغلب همراه با سایر آلاینده های سبک و فرار از جمله هیدروکربنها مخصوصاً هیدروکربنهای حلقوی و Nox , SO2 به هوا منتشر می شوند که قادرند تولید اسموگ فتوشیمیایی ، گونه های مختلف اسیدهای آلی و غیرآلی و تولید غلظتهای بالائی از ذرات ثانویه را نمایند که همگی موجب انهدام و فساد و تجزیه مواد در محیط زیست می گردند. تعیین منابع انتشار عناصر فلزی درایستگاههای نمونه برداری به مدل رسپتور موسوم‌است و تاکنون چندین مدل رسپتور ارائه شده است . مدلهای مذکور توسط Cooper and watson در سال ۱۹۸۰ و Gordon در سال ۱۹۸۸ ارائه و تکمیل گردیدند. برای مناطقی که منابع انتشار قابل شمارش نیستند و تحت تأثیر یکدیگرند مانند منابع مخلوط دریائی ، منابع قشر زمینی و منابع آنتروپوژنیک تمام مدلها قابل اجرا نمی‌باشد و نتایج خوبی‌بدست نخواهد آمد ، ولیکن برای اینگونه مناطق فاکتور تغلیظ Environment Factor(EF) بسیار سودمند بوده و نتایج‌خوبی داده است .

اصولاً عناصر را از نظر Enriched در سه‌گروه قرار میدهند. ۱- non enriched ۲- moderatdlyenriched ۳-enriched . منبع عناصر non enriched مربوط است به پوسته زمین . پوسته زمین یک شرکت کننده قابل‌توجه در ترکیب آئروسلهای پخش شده در نزدیک سطح زمین میباشد. با یک مقایسه بین ترکیب‌آئروسل نزدیک پوسته زمینی و ترکیب آئروسلهای بدست آمده از منابع مختلف میتوان معلوم‌ساخت که عمده عناصر متشکله آئروسلهای نمونه‌برداری شده آیا از منابع طبیعی هستند و یا ازمنابع انسان ساز. این نوع مقایسه معمولاً بوسیله بدست آوردن فاکتوری بنام فاکتور تغلیظ EF میسر است .برای انجام این کار غلظت عناصر مختلف در ترکیب آئروسل نمونه را نسبت به غلظت آنها در پوسته زمینی نرمالایز مینمایند .

مقادیر فاکتور تغلیظ برای عناصر مختلف در پنج ایستگاه نشان می‌دهند. باتوجه به مقادیر EF مندرج در جدول مذکورمشخص می‌گرددکه کادمیم با EF=۲۵۵۸/٤ سرب با EF= ۵۸۲/۸ روی با EF=۱۰۹/۸ و مس با EF=٤۰/۱ همگی در اثر فعالیتهای انسانی‌به محیط تزریق می گردند . آهن با EF= ۱/۱۲ صرفا منشاء معدنی داشته و فاقد منابع‌آنتروپوژنیک موثر می‌باشد. ترکیباتی نظیر کروم با EF = ۲/۷۵ ، کلسیم با EF = ٤/۷۸ و نیکل با EF = ٦/۹ از هر دو منشاء در اتمسفر پراکنده می‌گردند .

کلید واژه ها : آنتروپوژنیک / فاکتور تغلیظ / فلزات

* استادیار گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

مقدمه :

اهمیت مطالعه تعیین منابع نشر عناصر جزئی از جمله فلزات سنگین در اتمسفر از دو جنبه حائز اهمیت خاصی است . اول اینکه بسیاری از عناصر جزئی در زمرهٔ آلاینده های خطرناک اتمسفری هستند که بعلت دارا بودن خواص سمیت شدید و خواص سرطان زائی آنها برای انسان و گیاه و سایر موجودات مورد توجه مجامع بهداشتی می باشند.

دوم اینکه این عناصر اغلب همراه با سایر آلاینده های سبک و فرار از جمله هیدروکربنها مخصوصاً هیدروکربنهای حلقوی و Nox ، SO2 به هوا منتشر می شوند که قادرند تولید اسموگ فتوشیمیایی ، گونه های مختلف اسیدهای آلی و غیرآلی و تولید غلظتهای بالائی از ذرات ثانویه را نمایند که همگی موجب انهدام و فساد و تجزیه مواد در محیط زیست می گردند.

از آنجائیکه اغلب عناصر جزئی غیرفرارند و کمتر تمایل به نقل و انتقالات شیمیایی را در جو دارند لذا بیشتر تمایل به ماندن طولانی مدت در محیط و آن هم بصورت مواد اولیه منتشر شده را دارند. لذا عناصر جزئی موجود در محیط مشخصه وجود انواع منابع انتشار نیز محسوب می شوند و اغلب بعنوان ردیاب برای شناسایی منابع انتشار برای انواع منابع آلوده ساز اتمسفری موجود در منطقه بکار می روند. لذا تعیین منابع انتشار عناصر فلزی در شهرهای بزرگ و صنعتی حائز اهمیت خاصی است.

تعیین منابع انتشار عناصر فلزی درایستگاههای نمونه برداری (۶-۱) به مدل رسپتور موسوم است وتاکنون چندین مدل رسپتور ارائه شده است که عبارتنداز:

1 - Chemical mass balance (CMB)
2 - Enrichment Factots (EF)
3 - Time Series Correlation (TSC)
4 - Spatial Models (SM)
5 - Multivariate Models (MM)
6 - Factor Analysis (FA)
7 - Target Transformation Factor Analysis (TTFA)

مدلهای یاد شده توسط Cooper and watson در سال ۱۹۸۰ و Gordon در سال ۱۹۸۸ارائه و تکمیل گردیدند.

در مدل CMB اطلاعات زیادی درباره ترکیب سهم منابع آئروسلهای بدست آمده در منطقه موردبررسی لازم است ولیکن کار بزرگی که توسط CMB انجام میشود تشخیص گرد و غبار جاده‌ای وآئروسلهای ناشی از احتراق چوب و مواد گیاهی (که از جمله منابع مهم انتشار آئروسلهای شهری‌میباشند) از سایر منابع انتشار عناصر فلزی است . روشهای چند متغیره آماری مانند F.A و یا TTFA که تا حدودی نیازی به اطلاعات اولیه درباره امکان ترکیب ذرات شرکت کننده درآئروسلهای مورد تجزیه را ندارد در مورد آنالیز آئروسلهای منطقه‌ای نتایج رضایت‌بخشی را تنها باداشتن یک یا دو فاکتور از عناصر آلاینده ارائه نموده است.

اخیراً نیز روشهای میکروسکوپیک برای نسبت دادن ذرات آنالیز شده به منابع مورد ظن ارائه‌گردیده که مخصوصاً برای مناطقی که انتشار ترکیبات فلزی در آنجا قابل توجه است بسیار قابل‌اجرا است .روش CMB را برای مناطقی که منابع انتشار قابل شمارش نیستند و تحت تأثیریکدیگرند مانند منابع مخلوط دریائی ، منابع قشر زمینی و منابع آنتروپوژنیک قابل اجرا نمی‌باشد و

نـتایج خوبـی بدسـت نخواهـد آمد ، ولیکن برای اینگونه مـناطق فاکـتور تغلـیظ (EF) بسیارسـودمند بوده و نتایج خوبی داده است (۱).

مواد و روش کار:

فاکتور تغلیظ EF : اصولا عناصر را از نظر Enriched در سه گروه قرار میدهند.

۱- non enrichedکه مقدارشان کمتر از ۳ باشد.

۲- moderately enriched کـه مقدارشـان بیـن ۳۰-۳ باشد.

۳- enriched که مقدارشان بالاتر از ۳۰ باشد.

منبع عناصرnon enriched مربوط است به پوسته زمین. پوسـته زمیـن یـک شـرکت کـننده قابل‌توجه در ترکیب آئروسـلهای پخش شده در نزدیک سطح زمین میباشد. با یـک مقایسـه بین ترکیبآئروسل نزدیک پوسته زمینی و ترکیـب آئروسـلهای بدسـت آمده از منابع مختلف میتوان معلـوم‌سـاخت کـه عمـده عناصـر متشـکله آئروسـلهای نمونـه‌بـرداری شده آیا از منابع طبیعی هستند و یا ازمنابع انسـان ساز. این نوع مقایسه معمولا بوسیله بدست آوردن فاکتوری بنام فاکتور تغلیظ EFمیسر است .

بـرای انجام این کار غلظت عناصر مختلف در ترکیب آئروسـل نمونـه را نسـبت بـه غلظت آنها درپوسته زمینی نرمالایز مینمایند بدین طریق که :

۱ منبع (x/ref)/آئروسل (x/ref) = منبع / آئروسل EF(x)

کـه در ایـن رابطـه: منبع/آئروسل EF(x)برابر است با EF عنصـر X در آئروسـل نسـبت بـه همان عنصردر منبع. (x/ref)برابـر اسـت بـا میزان غلظت عنصر X به غلظت یک عنصر مبناء مهمترین عناصرمبناء برای پوسته زمینی نیز Al , Fe , Si , Sc و Ti می باشند.

آلومینیوم بدلیل اینکه در نمونه‌های آئروسل به فراوانی و در هر کجا در پوسته زمینی و صخره‌ای‌زمین یافت میشوند بیشتر بعنوان یک عنصر مقایسه‌ای قرار میگیرد. اصولا عنصر مبناء می بایستی‌عنصری باشد که به وفور در طبیعت وجود داشته باشد بنابراین فاکتور EF چنین خواهد بود.

$$EF = X_a / Al_a \ . \ Al_c / X_c \qquad ۲$$

که در این رابطه

X_a = غلظت عنصر مورد نظر در هوا

X_c = غلظت عنصر مورد نظر در پوسته زمین

Al_a = غلظت آلومینیوم در هوا

Al_c = غلظت آلومینیوم در پوسته زمین

در واقـع $EF_{crust} = Xair/ Alair \ . \ Al_{crust} / X_{crust}$ و EF_{Source}را برابـر بـا واحـد میگـیرند و مـربوط اسـت بـهEF عنصـر منبعـی کـه از فرسـایش پوسـته زمینـی در اتمسـفر مشـاهده شـده اسـت و چـنانچه EFs بیشتر از واحـد گـردد نشـان مـیدهد کـه مـنابع عمـده دیگری هـم عـلاوه بـر مـنابع طبیعـی در انتشار غلظت آن‌عنصر مـورد نظـر در نمونـه محیطـی بدسـت آمـده دخالـت دارند.

چـنانچه EF از عدد ۱۰ بیشتر باشد و رابطه ضعیفی نـیز از آن عنصر با TSP وجود داشته باشد آن عنصریقیناً منبعـی عمـده بـرای انتشار به غیر از منابع طبیعی پوسته زمینـی داشـته است و از منابع انسان‌ساز سرچشمه گرفته اسـت .اصولا مواد پوسته زمینی بین ۱۵ تا ۵۰ درصد کل تـوده ذرات آئروسـل را بـه خـود اختصـاص میدهند (۲). غلظـت عناصـر مخـتلف در پوسـته زمیـن طـبق جـدول تایلور می باشد.

غلظت عناصر مختلف در پوسته زمین

(جدول تایلور)

عناصر / عنصر	Cu	Zn	Cr	Pb	Cd	Ni	As	Ca	Fe	Al
Mg/kg = ppm	۷۰	۷۰	۱۰۰	۱۶	۰/۱	۸۰	۳	۴۱۵۰۰	۴۷۰۰۰	۸/۱۳

و غلظت Al = ۸/۱۳ درصد پوسته زمینی و جیوه برابر با ۰/۱۵ppb می باشد.

برای اندازه گیری فاکتور تغلیظ به منظور بررسی و تعیین منشاء انتشار فلزات سنگین، تعدادی ازنمونه های فیلتر را با روش مخلوطی از اسید نیتریک و اسید هیدروفلوریک هضم نموده و از آنها غلظت فلزات سنگین شامل Fe ، Cu ، Ca ، Ni ، Cd ، Cr ، Pb و Al را توسط اتمیک ابزوربشن با شعله مورد اندازه‌گیری قرار دادیم . با توجه به غلظت آلومینیوم بدست آمده از پنج ایستگاه مورد مطالعه سازمان حفاظت و محیط زیست در سال ۱۳۸۰ و رابطه۲ و با استفاده از مقادیر جدول تایلور فاکتور تغلیظ برای فلزات سنگین محاسبه‌گردید.

نتایج:

جدول ۱ مقادیر فاکتور تغلیظ را برای عناصر مختلف در پنج ایستگاه نشان می‌دهد.باتوجه به مقادیر EFمندرج در جدول مذکور مشخص می‌گرددکه کادمیم با EF=۲۵۵۸/۴سرب با، EF= ۵۸۲/۸ روی با EF= ۱۰۹/۸ و مس با EF=۴۰/۱ همگی در اثر فعالیتهای انسانی به محیط تزریق می گردند . آهن با EF= ۱/۱۲ صرفا منشاء معدنی داشته و فاقد منابع آنتروپوژنیک موثر می‌باشد. ترکیباتی نظیر کروم با EF =۲/۷۵ ، کلسیم با EF= ۴/۷۸ و نیکل با EF =۶/۹ از هر دو منشاء در اتمسفر پراکنده می‌گردند .

همانگونه که از جدول مربوطه به ایستگاه ۱ مشخص است مقادیر فاکتور تغلیظ(EF)با آنچه که در چهار ایستگاه دیگر اندازه‌گیری شده است همخوانی بسیار نزدیکی را دارد لذا نتایج بدست آمده از ایستگاه شماره ۱و۲و۳ و۴و۵ مؤید یک نوع منشاء برای فلزات سنگین در اتمسفر می باشند.

همچنین در بین مقادیرEFبدست آمده از ایستگاههای مختلف هماهنگی بسیار بالایی برقرار است . جدول۱ همچنین میانگینEF بدست آمده برای هر عنصر را در ایستگاههای پنجگانه نمونه برداری نشان می دهد. از نتایج مشخص است که مقادیر فاکتور تغلیظ در ایستگاههای مختلف تقریبا در یک محدوده بوده و لذا بدون شک می توان در مورد منشاء هرعنصر در اتمسفر قضاوت نمود.

جدول۱ : میانگین فاکتور غلظت EF در ایستگاههای پنجگانه شهر اصفهان

ایستگاه	Fe			Cr			Ca			Ni		
	حداقل	حداکثر	میانگین	حداقل	حداکثر	میانگین	حداقل	حداکثر	میانگین	حداقل	حداکثر	میانگین
۱	۰/۲۵	۲	۱/۱۲	۰/۶	۳/۴	۲	۱/۵	۱۰	۶	۱/۵	۱۶	۶
۲	۰/۳	۱/۸	۱	۰/۵۲	۳/۱۸	۱/۸	۱/۲	۸	۴	۳	۱۸	۹
۳	۰/۲۸	۱/۱۲	۰/۷	۰/۲۸	۸/۸۲	۴/۵	۲	۱۲	۵	۵	۲۰	۸
۴	۰/۱۸	۱/۵	۰/۸	۰/۱۹	۳۰	۲/۵	۱/۸	۹	۴/۵	۱/۲	۳۲/۸	۷/۵
۵	۰/۳۲	۱/۷	۲	۰/۴	۲۵	۳	۱/۱۲	۹/۸	۴/۴	۲	۱/۵	۴

ایستگاه	Cu			Zn			Pb			Cd		
	حداقل	حداکثر	میانگین	حداقل	حداکثر	میانگین	حداقل	حداکثر	میانگین	حداقل	حداکثر	میانگین
۱	۱۴	۱۸۵	۸۰	۴۸	۱۷۰	۹۰	۱۵۰	۹۵۰	۶۳۰	۳۵۰	۹۶۰	۸۴۲
۲	۶	۷۵	۲۰/۵	۳۰	۲۸۵	۱۲۴	۱۸۰	۱۱۰۰	۵۸۰	۴۷۰	۴۲۰۰	۳۱۰۰
۳	۷۵	۶۰	۲۲	۱۸	۲۳۵	۱۱۰	۱۴۰	۱۱۳۰	۵۲۲	۶۵۰	۱۰۵۲	۲۸۵۰
۴	۴۵	۳۵۰	۳۸	۱۵	۳۰۲	۱۲۰	۱۴۵	۱۶۸۰	۵۹۰	۳۸۰	۱۲۵۰۰	۳۲۰۰
۵	۱۰	۱۸۰	۴۰	۲۰	۲۸۰	۱۰۵	۱۶۰	۱۸۸۰	۶۰۲	۵۷۰	۱۲۱۰۰	۲۸۰۰

بحث :

با توجه به اینکه فلزات سنگین از دو منشأ ۱-طبیعی و ۲- حاصل از فعالیتهای انسانی، به اتمسفر تزریق میگردند لذا برای تعیین سهم هر یک از این منابع در آلودگی اتمسفر از فاکتورهای‌تغلیظ استفاده نمودیم.

تعدادی از عناصر دارای فاکتور تغلیظ بسیار اندکی بودند از جمله آهن با EF =۱/۱۲ و کروم با EF = ۲/۷۵ و کلسیم با EF = ۴/۷۸ و نیکل با EF = ۶/۹ از جمله عناصری هستند که منشأ انتشارشان طبیعی بوده و منابع آنتروپوژنیک دخالت خیلی مؤثری در انتشار آنها نداشته است با این وجود در بین این چهار عنصر آهن دارای فاکتور تغلیظ بسیار کمی است و صرفاً منشأ انتشارشان طبیعی است در حالیکه سه عنصر دیگر تا حدی بسیار کم منابع آنتروپوژنیک نیز در انتشار آنها مؤثر بوده است . عناصری‌از جمله مس با EF=۴۰/۱ و روی با EF=۱۰۹/۸ و سرب با EF = ۵۸۲/۸ و کادمیوم با EF = ۲۵۵۸/۴ از منابع آنتروپوژنیک منتشر شده و منابع طبیعی نقش مؤثری در میزان غلظت آنها در هوای شهر نداشته است .

منابع :

1. Fifield FW, Haines PJ. *Environmental Chemistry*: Kingston University .,Analytical ; 1995: 1320
2. Sneddon J. Collection and atomic spectroscopic measurement of metal compounds in the atmosphere: *metal compounds in the atmosphere* , 1983: 631.
3. Ali- Mohamed AY, Matter HA. Atmosphere. *Environmental* 1996: **30**: 3497 .
4. Wan- Ching Chen, Chiu- Sen Wang. An Assessment of source contributions to ambient aerosols in central Taiwan: *Air & Waste Manage* 1997; **47**: 501-509.
5. Elizabeth V, Isidro G, David A. Application o f a chemical mass balance receptor model to respirable particulate matter in Mexico city. *Air & Waste Manage Assoc* 1997; **47**: 524-529.
6. Judith C, John G, Douglas PM. 10 source apportionment in California's San Joaquin valley. Pergamon press Ltd. *Atmosphere Environment* 1992; **26**(18): 3335-3354.